

Recd PCT/AT 03 SEP 2004

10/506656

506,656

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/074621 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 183/04, C08L 83/04

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01762

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 2003 (20.02.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LAUTENSCHLAGER, Hans [DE/DE]; Fahnbacherstrasse 11, 84533 Haiming (DE). HERZIG, Christian [DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16, 83329 Feichten-Waging (DE). WEIZHOFER, Christine [DE/DE]; Inntalstrasse 20, 84375 Kirchdorf (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

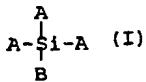
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 10 026.8 7. März 2002 (07.03.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BRANCHED ORGANOSILICON COMPOUNDS AS ANTIMISTING ADDITIVES FOR SILICONE COATING COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: VERZWEIGTE ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN ALS ANTIMISTING ADDITIVE FÜR SILICON-BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNGEN



(57) Abstract: Disclosed is the use of antimisting additives in cross-linkable silicone coating compositions for reducing the formation of aerosol, which are characterized by the fact that branched organosilicon compounds containing (a) at least one unit of general formula (I) per molecule, in which A represents a radical of general formula - (OSiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>z</sub> - (OSiR<sub>2</sub>)<sub>x</sub> - Y - SiR<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>, R is identical or different and represents a monovalent, aliphatically saturated or aromatic hydrocarbon radical with 1 to 12 carbon atoms per radical, R<sup>1</sup> represents a radical of general formula -OSiR<sub>2</sub>-Y-SiR<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>, R<sup>2</sup> has the meaning of R, R<sup>1</sup>, or R', R' representing a monovalent, aliphatically saturated or aromatic hydrocarbon radical with 1 to 12 carbon atoms per radical which contains one or several heteroatoms selected among the group comprising O, S, N, Si, and Ti, Y represents a divalent hydrocarbon radical of general formula -CH<sub>2</sub>CHR<sup>5</sup> (-R<sup>4</sup>)<sub>v</sub>-, R<sup>4</sup> representing a divalent hydrocarbon radical with 1 to 10 hydrocarbon atoms per radical or a chemical bond if v has the value 0, R<sup>5</sup> represents a hydrogen atom or has the meaning of R, v equals 0 or 1, x is identical or different, equals 0 or 1, and z is identical or different, equals 0 or 1, and B has the meaning of A or R or R', B being identical with R or R' if x equals 0, (b) at least one unit of general formula O<sub>1/2</sub>SiR<sub>2</sub>R<sup>3</sup>(II) per molecule, in which R<sup>3</sup> represents an aliphatically unsaturated hydrocarbon radical of general formula H<sub>2</sub>C=CR<sup>5</sup> (-R<sup>4</sup>)<sub>v</sub> - and R, R<sup>4</sup>, and R<sup>5</sup> have the meaning indicated above, and, optionally, units of general formula O<sub>1/2</sub>SiR<sub>3</sub> (III), and/or SiR<sub>2</sub>O (IV), and/or O<sub>1/2</sub>SiR<sub>2</sub>-Y-SiR<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub> (V), in which R and Y have the meanings indicated above, are used as antimisting additives.

WO 03/074621 A1

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive verzweigte Organosiliciumverbindungen enthalten a) je Molekül mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel (I), wobei A einen Rest der allgemeinen Formel -(OSiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)<sub>z</sub> - (OSiR<sub>2</sub>)<sub>x</sub> - Y - SiR<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub> bedeutet, R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen, aliphatisch gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, R<sup>1</sup> einen Rest der allgemeinen Formel -OSiR<sub>2</sub>-Y-SiR<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub> bedeutet, R<sup>2</sup> die Bedeutung von R, R<sup>1</sup> oder R' hat, wobei R' einen einwertigen, aliphatisch gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von O, S, N, Si, und Ti enthält, bedeutet, Y einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel -CH<sub>2</sub>CHR<sup>5</sup> (-R<sup>4</sup>)<sub>v</sub>-, bedeutet, R<sup>4</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenwasserstoffatomen je Rest oder eine chemische Bindung bedeutet, wenn v den Wert 0 hat, R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom ist oder die Bedeutung von R hat, v 0 oder 1 ist, x gleich oder verschieden ist, 0 oder 1 ist und z gleich oder verschieden ist, 0 oder 1 ist, und B die Bedeutung von A oder R oder R' hat, mit der Massgabe, dass B gleich R oder R' ist, wenn x 0 ist, b) je Molekül mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel, O<sub>1/2</sub>SiR<sub>2</sub>R<sup>3</sup>(II), wobei R<sup>3</sup>

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(74) **Anwälte:** DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, PL, US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Verzweigte Organosiliciumverbindungen als Antimisting Additive  
für Siliconbeschichtungszusammensetzungen**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Antimisting Additiven  
5 zur Reduktion der Aerosolbildung in vernetzbaren Silicon-  
beschichtungszusammensetzungen.

Ein Trend in der Siliconbeschichtungsindustrie ist die Erhöhung  
der Maschinengeschwindigkeit zur Steigerung der Produktivität.  
10 Werden Siliconbeschichtungen auf das Substrat bei höheren  
Geschwindigkeiten, beispielsweise von über 300 m/min, aufge-  
bracht, können sich feine Sprühnebel des Siliconbeschichtungs-  
systems bilden. Dieses Aerosol entsteht am Siliconauftragswerk.  
Diese Sprühnebelbildung erweist sich als ein ernstes Problem  
15 bei der weiteren Steigerung der Beschichtungsgeschwindigkeit.

Diese Sprühnebelbildung kann durch den Zusatz von sogenannten  
Antimisting Additiven zum Siliconbeschichtungssystem reduziert  
werden.

20 In EP-A 716 115 (Dow Corning Corp.) werden Antimisting  
Additive, die durch Reaktion einer Organosiliciumverbindung,  
einer Oxyalkylengruppen enthaltender Verbindung und eines  
Katalysators erhalten werden, beschrieben. Durch die Zugabe  
25 dieser Oxyalkylengruppen aufweisenden Umsetzungsprodukte zu  
vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen wird die Bildung von  
Aerosol in schnellen Beschichtungsprozessen reduziert.  
Die Polyglykolgruppen aufweisenden Antimisting Additiven haben  
aber den Nachteil, dass sie mit den vernetzbaren  
30 Siliconbeschichtungszusammensetzungen schlecht mischbar sind.

WO 01/98420 (Dow Corning Corp.) offenbart eine flüssige Silicon  
Antimisting Zusammensetzung, die durch Umsetzung  
(a) eines Organohydrogenpolysiloxans mit mindestens 2 Si-H-  
35 Gruppen (SiH) mit

(b) eines Organoalkenylsiloxans mit mindestens 3 Alkenylgruppen (C=C) in  
(c) Gegenwart eines Platinkatalysators und gegebenenfalls  
(d) eines Inhibitors

5 in einem Verhältnis von C=C/SiH  $\geq$  4,6 erhalten wird.

Ein extrem großer Überschuss an Organoalkenylosiloxan (C=C) ist notwendig, damit es zu keiner Vergelung kommt. Dieser Überschuss beeinflusst die Release-Eigenschaften des Basis-Systems, der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzung.  
10 Weiterhin muss zur Verhinderung einer Vergelung ein Inhibitor zugesetzt werden.

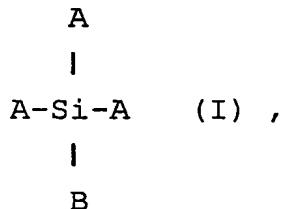
In US-A 5,760,145 (Wacker-Chemie GmbH) sind aliphatisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste aufweisende Organopolysiloxane beschrieben, die verzweigt sind und worin die Organopolysiloxanblöcke über Kohlenwasserstoffbrücken verbunden sind.  
15

Es bestand die Aufgabe Antimisting Additive für vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, die die Aerosolbildung in schnellen Beschichtungsprozessen reduzieren, die mit den Siliconbeschichtungszusammensetzungen gut mischbar sind und die die Siliconbeschichtungszusammensetzungen nicht beeinträchtigen.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.  
25

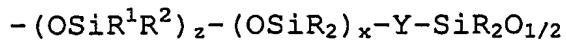
Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive verzweigte Organosiliciumverbindungen  
30 enthaltend

a) je Molekül mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel

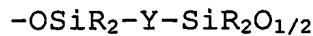


wobei A einen Rest der allgemeinen Formel

10

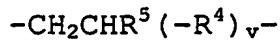


bedeutet, R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen, aliphatisch gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, R<sup>1</sup> einen Rest der allgemeinen Formel



20 bedeutet,

R<sup>2</sup> die Bedeutung von R, R<sup>1</sup> oder R' hat, wobei R' einen einwertigen, aliphatisch gesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von O, S, N, Si und Ti enthält, bedeutet, Y einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel

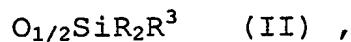


30

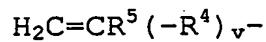
bedeutet, R<sup>4</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenwasserstoffatomen je Rest oder eine chemische Bindung bedeutet, wenn v den Wert 0 hat, R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom ist oder die Bedeutung von R hat, v 0 oder 1 ist, x gleich oder verschieden ist, 0 oder 1 ist und

z gleich oder verschieden ist, 0 oder 1 ist,  
und B die Bedeutung von A oder R oder R' hat, mit der Maßgabe,  
dass B gleich R oder R' ist, wenn x 0 ist,

5 (b) je Molekül mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel

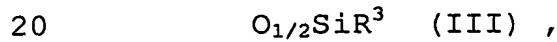


wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  
10 R<sup>3</sup> einen aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest der  
allgemeinen Formel



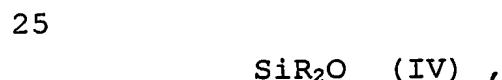
15 bedeutet, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung  
haben,

(c) gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

(d) gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, und

30 (e) gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel



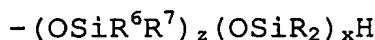
wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

35 verwendet werden.

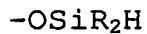
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung von  
Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungs-  
zusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive verzweigte  
Organosiliciumverbindungen herstellbar, indem  
in einem ersten Schritt  
Verbindungen (1) der allgemeinen Formel



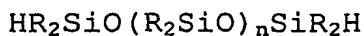
15 wobei C einen Rest der allgemeinen Formel



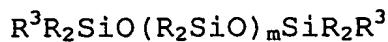
20 bedeutet, wobei x und z die oben dafür angegebene Bedeutung  
haben,  
R<sup>6</sup> einen Rest der allgemeinen Formel



25 bedeutet und R<sup>7</sup> die Bedeutung von R, R' oder R<sup>6</sup> hat, wobei R und  
R' die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
und D die Bedeutung von C oder R oder R' hat, mit der Maßgabe,  
dass D gleich R oder R' ist, wenn x 0 ist,  
30 und gegebenenfalls Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  
35 n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 100 ist,  
mit Organo(poly)siloxanen (3) der allgemeinen Formel



wobei R und R<sup>3</sup> die oben dafür angegebene Bedeutung haben und  
5 m 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1000 ist,  
in Gegenwart von die Anlagerung von aliphatische Doppelbindung  
an Si-gebundenen Wasserstoff fördernde Katalysatoren (4)  
umgesetzt werden,  
10 und gegebenenfalls in einem zweiten Schritt die so erhaltenen  
verzweigten Organosiliciumverbindungen mit Organopolysiloxanen  
(5) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen,  
endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden  
Organopolysiloxanen und linearen, endständige Hydroxylgruppen  
15 aufweisenden Organopolysiloxanen equilibriert werden,  
verwendet werden.

Die verzweigten Organosiliciumverbindungen und deren  
Herstellung sind in der eingangs zitierten US-A 5,760,145  
20 beschrieben und die US-A 5,760,145 (incorporated by reference)  
gehört daher zum Inhalt der Offenbarung der Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive, die verzweigten  
Organosiliciumverbindungen, haben den Vorteil, dass sie nicht  
25 nur die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungs-  
zusammensetzungen in schnellen Beschichtungssystemen reduzieren  
sondern dass sie insbesondere in beliebigen Mengenverhältnissen  
homogen mit den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammen-  
setzungen mischbar sind im Gegensatz zu den Polyglykolgruppen  
30 aufweisenden Antimisting Additiven gemäß der eingangs zitierten  
EP-A 716 115.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Antimisting Additive  
keine inhibierende Wirkung auf und sie sind lagerstabil. Die  
erfindungsgemäßen Antimisting Additive haben den Vorteil, dass  
35 sie vorab mit der Polymerkomponente (A) der vernetzbaren  
Siliconbeschichtungszusammensetzung abgemischt werden können.

Sie sind damit einfach handhabbar und beeinträchtigen die Release-Eigenschaften des Basis-Systems, der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzung, nicht.

5 Unter den erfindungsgemäßen, verzweigten Organosiliciumverbindungen sind sowohl polymere als auch oligomere Siloxane zu verstehen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen aliphatisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt durchschnittlich je Molekül mindestens zwei Einheiten der Formel (II), besonders bevorzugt durchschnittlich je Molekül mindestens drei Einheiten der Formel (II).

15 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen eine Anzahl trifunktioneller (=T) und/oder tetrafunktioneller (=Q) Einheiten der Formel (I) sowie eine Anzahl (=X) von aliphatisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste aufweisende Einheiten der Formel (II), die durch die 20 Gleichungen (i), (ii) und (iii)

(i) nur Einheiten der Formel (I) mit  $B = R$  oder  $R'$ , also im Falle von trifunktionellen Einheiten:  $(T+1) < X < (T+2)$

25 (ii) nur Einheiten der Formel (I) mit  $B = A$ , also im Falle von tetrafunktionellen Einheiten:  $(2Q+1) < X < (2Q+2)$

(iii) Einheiten mit  $B = R$  oder  $R'$  und  $B = A$ , also im Falle von trifunktionellen und tetrafunktionellen Einheiten:

30  $(T+2Q+1) < X < (T+2Q+2)$

bestimmt sind, wobei

T eine Zahl von 0 bis 10,

Q eine Zahl von 0 bis 5 und

35 die Summe von  $T+Q$  eine Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 200 bis 2 000 000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C, bevorzugt 2 000 bis 1 000 000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C.

5

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen weisen vorzugsweise Jodzahlen zwischen 0,2 und 20, bevorzugt 1 und 10, auf, wobei die Jodzahl die bei der Addition an die Doppelbindung verbrauchte Jodmenge in Gramm pro 100 Gramm eingesetzte, erfindungsgemäße Organosiliciumverbindung angibt.

10 Beispiele für den Rest R sind jeweils Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl- und der tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentyl- und der 2-Ethyl-hexylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, Tetradecylreste, wie der n-Tetradecylrest, Hexadecylreste, wie der n-Hexadecylrest und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und 4-Ethyl-cyclohexylrest, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl- und Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, Aralkylreste, wie der Benzylrest, sowie der α- und der β-Phenylethylrest.

20 25 30 Bei dem Rest R handelt es sich bevorzugt um den Methylrest.

Beispiele für Reste R' sind der 2-Methoxyethyl- und der 2-Ethoxyethylrest, der 2-Triethylsilylethylrest, der 3-Diethylaminopropylrest und der 4,4-Dimethyl-4-silaheptylrest.

Beispiele für Reste Y sind solche der Formel  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  
-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-, wobei die Reste der Formel  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , -CH(CH<sub>3</sub>)-,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>- bevorzugt sind und der Rest der Formel  
5 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- besonders bevorzugt ist.

Beispiele für Reste R<sup>3</sup> sind der Vinyl-, Allyl-, 3-Butenyl-,  
5-Hexenyl-, 7-Octenyl-, 9-Decenyl- und der 11-Dodecenylrest,  
wobei der Vinyl- und der 5-Hexenylrest bevorzugt sind und der  
10 Vinylrest besonders bevorzugt ist.

Bevorzugt ist x 1.

Bevorzugt ist z 0.

15 Bevorzugt ist m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 40, besonders  
bevorzugt 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 30.

Beispiele für Verbindungen (1) sind  
20 Octylsilan,  
Dodecylsilan,  
Phenylsilan,  
Methyl-tris(dimethylsiloxy)silan,  
Methyl-tris(diethylsiloxy)silan,  
25 n-Propyl-tris(dimethylsiloxy)silan,  
n-Octyl-tris(dimethylsiloxy)silan,  
Phenyl-tris(dimethylsiloxy)silan,  
Tetrakis(dimethylsiloxy)silan,  
1,3-Dipropyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylsiloxy)disiloxan und  
30 1,3-Diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylsiloxy)disiloxan,

Beispiele für gegebenenfalls mitverwendete Verbindungen (2)  
sind  
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan,  
35 1,1,3,3,5,5,9,9-Octamethyltetrasiloxan,

1,1,3,3,5,5,9,9,11,11,13,13,15,15-Tetradecamethylheptasiloxan.

Die Menge an gegebenenfalls eingesetzter Verbindung (2) beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren soviel, dass der in Verbindung

5 (2) Si-gebundene Wasserstoff weniger als 75%, bevorzugt weniger als 60%, des insgesamt eingesetzten Si-gebundenen Wasserstoffs beträgt.

Beispiele für Organo(poly)siloxane (3) sind

10 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan,  
Mischpolymerisate aus Vinyldimethylsiloxan- und  
Dimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus  
5-Hexenyldimethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann im ersten Verfahrensschritt eine Art von Verbindung (1) oder verschiedene Arten von Verbindungen (1) eingesetzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann im ersten Verfahrensschritt eine Art von Organo(poly)siloxan (3) oder verschiedene Arten von Organo(poly)siloxan (3) eingesetzt werden.

20 Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im Organo(poly)siloxan (3) zu Si-gebundenem Wasserstoff in den Verbindungen (1) und (2) vorzugsweise 1,3 bis 5,0, bevorzugt 1,5 bis 3,0, besonders bevorzugt 1,6 bis 2,5.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass Organosiliciumverbindungen mit verzweigten Strukturen erhalten werden, die mehrere aliphatisch ungesättigte Kohlenwasserstoffreste ausschließlich an den Kettenenden aufweisen. Im Gegensatz dazu werden üblicherweise bei 30 Polyadditionsreaktionen durch Umsetzung von linearen

Organopolysiloxanen mit 2 oder mehreren Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Form von HRSiO-Einheiten mit linearen Organopolysiloxanen mit mehreren Si-gebundenen Vinylgruppen Produkte mit end- und kettenständigen Vinylgruppen enthalten,  
5 die weniger reaktiv sind.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (4) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen 10 Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (4) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder 15 einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxyd, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3- 25 tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylendipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidylethylplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien- 30 Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid 35 mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe.

Der Katalysator (4) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 1 bis 20 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen (1) und (2) und Organo(poly)siloxane (3), verwendet.

Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, er kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der erste Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

In dem ersten Verfahrensschritt können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

Die gegebenenfalls mitverwendeten inerten organischen Lösungsmittel werden nach dem ersten Verfahrensschritt destillativ entfernt.

Vorzugsweise wird der erste Verfahrensschritt so ausgeführt, dass entweder die Komponenten (1), gegebenenfalls (2), (3) und (4) bei Raumtemperatur homogen vermischt werden und danach auf Reaktionstemperatur gebracht werden, oder indem Komponenten (3) und (4) zusammen vorgelegt werden und nach deren Erwärmen auf Reaktionstemperatur die Komponente (1) und gegebenenfalls (2) zudosiert wird.

Beim ersten Verfahrensschritt, der sogenannten Hydrosilylierung, müssen nicht alle Si-gebundenen Wasserstoffatome umgesetzt werden, vorzugsweise wird aber ein Umsatz von mehr als 95%, bevorzugt mehr als 99% der Si-gebundenen Wasserstoffatome erreicht.

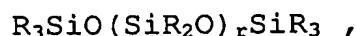
Es ist nicht ganz vermeidbar, dass die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane noch Restmengen von Organo(poly)siloxanen (3) enthalten. Restmengen von Organo(poly)siloxanen (3) mit  $m = 0$  oder einer ganzen Zahl von 1 bis 5 werden vorzugsweise destillativ entfernt. Organo(poly)siloxane (3) mit  $m > 5$  können nicht destillativ entfernt werden und verbleiben im Produkt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Organopolysiloxane können daher Organo(poly)siloxane (3) in Mengen von vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, enthalten.

Die im ersten Verfahrensschritt erhaltenen verzweigten Organosiliciumverbindungen können in einem zweiten Verfahrensschritt mit Organopolysiloxan (5) equilibriert werden.

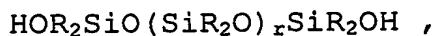
Bei der Equilibrierung ist die Bildung von Cyclen ohne funktionelle Gruppen, die dem Fachmann bekannt ist und die in Mengen von 8 bis 15 Gew.-% vorliegen, unvermeidbar, aber nicht störend. Falls gewünscht, können deren flüchtige Anteile (Cyclen mit 3-9 Si-Atomen) durch Vakuum und höhere Temperaturen aus dem Produktgemisch destillativ entfernt werden. Ebenso wie die Cyclen können bei der Equilibrierung andere nicht erwünschte aber nicht störende Nebenprodukte in kleinen Mengen erhalten werden.

Als Organopolysiloxane (5) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus vorzugsweise linearen,

endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden  
Organopolysiloxanen der Formel



5 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  
r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von vorzugsweise 1 bis 1000,  
bevorzugt 100 bis 400, ist, und  
linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden  
10 Organopolysiloxanen der Formel



15 wobei R und r die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  
eingesetzt.

Das Mengenverhältnis der bei der gegebenenfalls durchgeföhrten  
Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane (5)  
und verzweigten Organosiliciumverbindungen wird lediglich durch  
20 den gewünschten Anteil der Alkenylgruppen in den bei der  
gegebenenfalls durchgeföhrten Equilibrierung erzeugten  
verzweigten Organosiliciumverbindungen und durch die gewünschte  
mittlere Kettenlänge bestimmt.

25 Bei dem gegebenenfalls durchgeföhrten Equilibrieren werden  
vorzugsweise basische oder saure Katalysatoren, welche die  
Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche  
Katalysatoren sind vorzugsweise Alkalihydroxide, wie  
Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, und Cäsiumhydroxid,  
30 Trimethylbenzylammoniumhydroxid und  
Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide.  
Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000  
Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2 000 Gew.-  
ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten  
35 verzweigten Organosiliciumverbindungen und eingesetzten  
Organopolysiloxane (5), verwendet.

Beispiele für saure Katalysatoren sind vorzugsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansäure, Phosphornitridchloride und unter den Reaktionsbedingungen feste, saure Katalysatoren, wie säureaktivierte Bleicherde, 5 saure Zeolithe, sulfonierte Kohle und sulfonierte Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat. Bevorzugt sind Phosphornitridchloride. Phosphornitridchloride werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 1000 Gew.-ppm (=Teile je Million), insbesondere 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf 10 das Gesamtgewicht der eingesetzten verzweigten Organosiliciumverbindungen und Organopolysiloxane (5), verwendet.

Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird 15 vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweils 20 eingesetzten verzweigten Organosiliciumverbindungen und Organopolysiloxane (5), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Als Antimisting Additive werden bevorzugt solche verzweigten 30 Organosiliciumverbindungen eingesetzt, die ohne einen weiteren Equilibrierungsschritt hergestellt werden und besonders hohe Verzweigung aufweisen. Bevorzugte Additive werden erhalten, wenn in den angegebenen besonders bevorzugten stöchiometrischen Bereichen gearbeitet wird.

35 Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive werden zur Reduktion der Aerolsolbildung den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Antimisting Additive, die Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere, werden in den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen vorzugsweise in Mengen 5 von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen, eingesetzt.

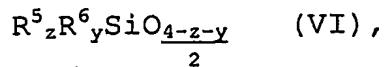
Als vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzungen werden 10 vorzugsweise solche enthaltend  
(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,  
(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen  
15 (C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls  
(D) Inhibitoren  
eingesetzt.

20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung mit reduzierter Aerosolbildung enthaltend  
(X) erfindungsgemäße Antimisting Additive  
25 (A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,  
(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen  
(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren  
30 und gegebenenfalls  
(D) Inhibitoren

Bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen kann 35 vorzugsweise eine Art des erfindungsgemäßen Antimisting

Additivs (X) oder verschiedene Arten des erfindungsgemäßen Antimisting Additivs (X) eingesetzt werden.

Als Organopolysiloxane (A), die Reste mit aliphatischen 5 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



10

wobei  $R^5$  einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten, von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freien Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest 15 und

$R^6$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit terminaler, aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

$z = 0, 1, 2$  oder  $3,$

20  $y = 0, 1$  oder  $2$ 

und die Summe  $z+y = 0, 1, 2$  oder  $3$  ist,

mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 1,5 Reste  $R^6,$  bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Reste  $R^6,$  vorliegen, verwendet.

25

Bevorzugt als Organosiliciumverbindungen (A) sind Organopolysiloxane der allgemeinen Formel

$$R^6_g R^5_{3-g} SiO(SiR^5_2O)_v(SiR^5 R^6 O)_w SiR^5_{3-g} R^6_g \quad (VII)$$

30

wobei  $R^5$  und  $R^6$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben,  $g = 0, 1$  oder  $2,$

$v = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

$w = 0$  oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

35 mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 1,5 Reste  $R^6,$  bevorzugt durchschnittlich mindestens 2 Reste  $R^6,$  enthalten sind.

5 Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (VII) so verstanden werden, dass v Einheiten -(SiR<sup>5</sup><sub>2</sub>O)- und w Einheiten -(SiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>O)- in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmoleköl verteilt sein können.

10 Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch verzweigte Polymere mit endständigen  $\omega$ -Alkenylgruppen, bevorzugt Si-gebundene Vinylgruppen, wie sie in US 6,034,225 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 1, Zeile 43 bis Spalte 2, Zeile 13, und US 6,258,913 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 1, Zeile 62 bis Spalte 2, Zeile 35, beschrieben sind, verwendet werden.

15 Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch lineare Organopolysiloxane, wie sie in US 6,274,692 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 27, beschrieben sind und die nicht an beiden Enden je einen aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, wie eine Si-gebundene Vinylgruppe, aufweisen sondern an den Enden auch aliphatisch gesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Si-gebundene Methylgruppen aufweisen, verwendet werden.

20 Als Organosiliciumverbindungen (A) können auch solche, wie sie in US-A 5,241,034 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 16, Zeile 23 bis Spalte 17, Zeile 35, DE-A 195 22 144 (incorporated by reference), insbesondere Seite 2, Zeile 44 bis 67, DE-A 196 29 053 (incorporated by reference), insbesondere Seite 2, Zeile 51 bis Seite 3, Zeile 29, und US-A 6,265,497 (incorporated by reference), insbesondere Spalte 2, Zeile 3 bis 47, beschrieben sind, verwendet werden.

30 Die Organopolysiloxane (A) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 100 bis 10 000 mPa.s bei 25°C.

35 Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R<sup>5</sup> sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-

Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-,

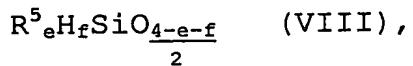
5 Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

10

Beispiele für Reste  $R^6$  sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; und Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinrest.

15 Als Organosiliciumverbindungen (B), die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen, werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel

20



wobei

$R^5$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

25  $e$  0, 1, 2 oder 3,

$f$  0, 1 oder 2

und die Summe von  $e+f$  0, 1, 2 oder 3 ist,

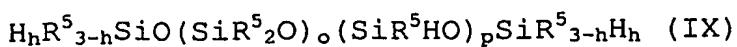
mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

30

Vorzugsweise enthalten die Organosiliciumverbindungen (B) mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome.

Bevorzugt werden als Organosiliciumverbindungen (B)

35 Organopolysiloxane der allgemeinen Formel



wobei  $R^5$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat,  
h 0, 1 oder 2,  
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und  
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,  
5 mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-  
gebundene Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (IX) so verstanden werden, dass o Einheiten  $-(SiR^5_2O)-$  und p Einheiten  $-(SiR^5HO)-$  10 in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

Beispiele für solche Organopolysiloxane sind insbesondere  
Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-,  
15 Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und  
Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus  
Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und  
Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus  
Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und  
20 Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus  
Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten,  
Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan-  
und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus  
Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und  
25 Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-  
siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder  
Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus  
Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-,  
Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten  
30 sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-,  
Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-  
und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

Als Organosiliciumverbindungen (B) können auch solche, wie sie  
35 in US-A 5,691,435 (incorporated by reference), insbesondere  
Spalte 3, Zeile 45 bis Spalte 4, Zeile 29, beschrieben sind,  
verwendet werden.

Die Organopolysiloxane (B) besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25 °C.

Organosiliciumverbindung (B) wird vorzugsweise in Mengen von

5 0,5 bis 3,5, bevorzugt 1,0 bis 3,0 Grammatom Si-gebundenen Wasserstoff je Mol Si-gebundenen Restes mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in der Organosiliciumverbindung (A) eingesetzt.

10 Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen fördernde Katalysatoren können auch bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an 15 aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

20 Die Katalysatoren (C) werden vorzugsweise in Mengen von 10 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

25 Die vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen können die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (D), enthalten.

30 Als Inhibitoren (D) können auch bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten.

35 Beispiele für Inhibitoren (D) sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylethylketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von

mindestens 25°C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung, wie 1-Ethinylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3,7-Dimethyl-oct-

5 1-in-6-en-3-ol, eine Mischung aus Diallylmaleinat und Vinylacetat, Maleinsäuremonoester, und Inhibitoren wie die Verbindung der Formel  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , käuflich erwerblich unter dem Handelsnamen "Dehydrolinalool" bei der Fa. BASF.

10 Wird Inhibitor (D) mitverwendet, so wird er zweckmäßig in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

15 Beispiele für weiter Bestandteile, die bei den vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen mitverwendet werden können, sind Mittel zur Einstellung der Trennkraft, organische Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

20 Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten klebrige Stoffe abweisenden Überzüge sind Siliconharze aus Einheiten der Formel

25  $\text{R}^7\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$  und  $\text{SiO}_2$ ,

sogenannte MQ-Harze, wobei  $\text{R}^7$  ein Wasserstoffatom, ein Kohlenwasserstoffrest  $\text{R}^5$ , wie Methylrest, ein Alkenylrest  $\text{R}^6$ , 30 wie Vinylrest, ist, und  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben und die Einheiten der Formel  $\text{R}^7\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$  gleich oder verschieden sein können. Das Verhältnis von Einheiten der Formel  $\text{R}^7\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$  zu Einheiten der Formel  $\text{SiO}_2$  beträgt vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der 35 Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Beispiele für organische Lösungsmittel sind Benzine, z. B. Alkangemische mit einem Siedebereich von 70°C bis 180°C, n-Heptan, Benzol, Toluol und Xyole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en), wie Methylenchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butyl-ether, Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methylethylketon und Cyclohexanon.

Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organosiliciumverbindungen (A) und (B), eingesetzt.

Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (X), (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (C), also den Katalysator, dem Gemisch der anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 70°C bis 180°C. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlens des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlung mit Ultravioletlicht oder durch Bestrahlung mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als Ultravioletlicht wird üblicherweise solches mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultravioletlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultravioletlicht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt emittieren.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Formkörper hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

Bei den Formkörper handelt es sich vorzugsweise um Beschichtungen, bevorzugt um klebrige Stoffe abweisende Überzüge.

5 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen durch Auftragen von erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen auf die zu beschichtenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

10 Die erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen werden bevorzugt zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen, z.B. zur Herstellung von Trennpapieren, verwendet. Klebrige Stoffe abweisende Überzüge werden hergestellt durch

15 Auftragen von erfindungsgemäßen vernetzbaren Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

20 Das Auftragen von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die zu beschichtenden Oberflächen, bevorzugt klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, kann in beliebiger, für die Herstellung von Beschichtungen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B.

25 mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

30 Die Schichtdicke auf den zu beschichtenden Oberflächen beträgt vorzugsweise 0,3 bis 6 µm, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 µm.

Bei den zu beschichtenden Oberflächen, bevorzugt klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 mbar (abs.) fester Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststofffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern,

keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappen, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder

5 Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere, einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m<sup>2</sup>, ungeleimte Papiere, Papiere mit

10 niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglättzylinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendigen Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden,

15 unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad,

20 holzfreie Papiere, kalandrierte oder satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere, handeln. Auch die Pappen können hoch- oder minderwertig sein.

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck-, und Mitläuferpapieren, einschließlich Mitläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt

30 werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck-, und Mitläuferpappen, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden

35 Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z. B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das für Lagerung und/oder

Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch; Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt ist. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der 5 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten "Transfer-Verfahren".

Die die erfindungsgemäßen Antimisting Additiven enthaltenden 10 vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in schnellen Beschichtungssystemen mit Beschichtungsgeschwindigkeiten vorzugsweise von 300 bis 2000 m/min, bevorzugt 400 bis 1500 m/min, bei denen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei hohen Geschwindigkeiten 15 auf die zu beschichtenden Oberflächen aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als 20 auch nach dem in-line Verfahren.

Beim off-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, dann, in einer darauffolgenden 25 Stufe, gewöhnlich nach dem Aufwickeln des Trennpapiers auf eine Rolle und nach dem Lagern der Rolle, wird ein Klebstofffilm, der beispielsweise auf einem Etikettenfacepapier aufliegt, auf das beschichtete Papier aufgetragen und der Verbund wird dann zusammengepresst. Beim in-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, 30 der Siliconüberzug wird mit dem Klebstoff beschichtet, das Etikettenfacepapier wird dann auf den Klebstoff aufgetragen und der Verbund schließlich zusammengepresst.

Beim off-line Verfahren richtet sich die Aufwickelgeschwindigkeit nach der Zeit, die notwendig ist, um den Siliconüberzug 35 klebfrei zu machen. Beim in-line Verfahren richtet sich die Verfahrensgeschwindigkeit nach der Zeit, die notwendig ist, um den Siliconüberzug migrationsfrei zu machen. Das off-line Verfahren und das in-line Verfahren kann mit den

erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei einer Geschwindigkeit von 300 bis 2000 m/min, bevorzugt 400 bis 1500 m/min, betrieben werden.

5 **1. Herstellung der verzweigten Organosiliciumverbindungen**

Beispiele 1:

2,00 g Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan werden jeweils mit genau 10 der 132-fachen Menge  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxan der Jodzahl 3,14 und Toluol homogen gemischt ( $C=C/SiH = 1,8$ ). Bei 25 °C gibt man nun soviel einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan-Komplexes in einem  $\alpha,\omega$ -Divinyldimethylpolysiloxan mit 15 einer Viskosität von 1000 mPa·s bei 25°C (einer Lösung des sogenannten Karstedt-Katalysators, dessen Herstellung in US 3,775,452 beschrieben ist) zu, dass das Reaktionsgemisch 5 ppm Platin enthält. Danach wird der Ansatz 1 h auf 80 °C erwärmt. Das Toluol wird bei verminderter Druck aus der Reaktions- 20 mischung entfernt und durch die gleiche Menge 1-Dodecen ersetzt. Die erhaltene Polymerlösung in  $\alpha$ -Olefin hat eine Viskosität von 2860 mm<sup>2</sup>/s (25 °C).

Beispiel 2:

25 2,00 g Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan werden jeweils mit genau der 100-fachen Menge  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxan der Jodzahl 4,1 und Toluol homogen gemischt ( $C=C/SiH = 1,8$ ). Bei 25 °C gibt man nun soviel der in Beispiel 1 beschriebenen Karstedt- 30 Katalysatorlösung zu, dass das Reaktionsgemisch 5 ppm Platin enthält. Danach wird der Ansatz 1 h auf 80 °C erwärmt. Das Toluol wird bei verminderter Druck aus der Reaktionsmischung entfernt und durch die gleiche Menge 1-Dodecen ersetzt. Die in dem  $\alpha$ -Olefin erhaltene Polymerlösung hat eine Viskosität von 35 2670 mm<sup>2</sup>/s (25 °C).

## Beispiel 3:

2,00 g Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan werden jeweils mit genau  
5 der 100-fachen Menge  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxan der Jodzahl  
4,1 und trimethylsilylterminiertem Polydimethylsiloxan der  
Viskosität 9,8  $\text{m}^2/\text{s}$  (25 °C) homogen gemischt ( $\text{C}=\text{C/SiH} = 1,8$ ).  
Bei 25 °C gibt man nun soviel der in Beispiel 1 beschriebenen  
Karstedt-Katalysatorlösung zu, dass das Reaktionsgemisch 5 ppm  
10 Platin enthält. Danach wird der Ansatz 1 h auf 80 °C erwärmt  
und erreicht danach eine Viskosität von 9200  $\text{mm}^2/\text{s}$  (25 °C). Die  
Lösung des vinylfunktionellen verzweigten Siliconpolymers in  
trimethylsilylterminiertem Polydimethylsiloxan ist klar und mit  
Polydimethylsiloxan beliebig mischbar.

15

## Beispiel 4:

2,00 g Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan werden jeweils mit genau  
der 132-fachen Menge  $\alpha,\omega$ -Divinyl-polydimethylsiloxan der Jodzahl  
20 3,14 und trimethylsilylterminiertem Polydimethylsiloxan der  
Viskosität 9,8  $\text{m}^2/\text{s}$  (25 °C) homogen gemischt ( $\text{C}=\text{C/SiH} = 1,8$ ).  
Bei 25 °C gibt man nun soviel der in Beispiel 1 beschriebenen  
Karstedt-Katalysatorlösung zu, dass das Reaktionsgemisch 5 ppm  
Platin enthält. Danach wird der Ansatz 1 h auf 80 °C erwärmt  
25 und erreicht danach eine Viskosität von 17800  $\text{mm}^2/\text{s}$  (25 °C).  
Die Lösung des vinylfunktionellen verzweigten Siliconpolymers  
in trimethylsilylterminiertem Polydimethylsiloxan ist klar und  
mit Polydimethylsiloxan beliebig mischbar.

30 Beispiel 5:

2,00 g Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan werden jeweils mit genau  
der 100-fachen Menge  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxan der Jodzahl  
4,1 und Toluol homogen gemischt ( $\text{C}=\text{C/SiH} = 1,8$ ). Bei 25 °C gibt  
35 man nun soviel der in Beispiel 1 beschriebenen Karstedt-

Katalysatorlösung zu, dass das Reaktionsgemisch 5 ppm Platin enthält. Danach wird der Ansatz 1 h auf 80 °C erwärmt. Das Toluol wird bei verminderter Druck aus der Reaktionsmischung entfernt und durch die dreifache Menge eines  $\alpha,\omega$ -Divinyl-

5 polydimethylsiloxan mit der Viskosität von 200 mm<sup>2</sup>/s (25 °C) ersetzt. Die erhaltene Mischung des verzweigten vinylfunktionellen Polymers  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxan hat eine Viskosität von 1600 mm<sup>2</sup>/s (25 °C).

10 2. **Verwendung der verzweigten Organosiliciumverbindungen als Antimisting Additive:**

Beispiel 6:

15 Die Anwendung der erfindungsgemäßen verzweigten Organosiliciumverbindungen zur Reduktion der Aerosolbildung erfolgt als Additiv in vernetzbaren Siliconbeschichtungssystemen für den Einsatz in schnellen Beschichtungsprozessen.

20 Als Standardformulierung wurde eine Mischung aus

100 Gew.-teile eines linearen  $\alpha,\omega$ -Divinyldimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 300 mPa·s (25 °C),

3,1 Gew.-teile eines linearen Polysiloxans aus

25 Hydrogenmethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten im Molverhältnis 2 : 1 mit Trimethylsiloxanendeinheiten und einer Viskosität von 34 mPa·s (25 °C),

1,25 Gew.-teile einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-

30 disiloxan-Komplexes in einem  $\alpha,\omega$ -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa·s bei 25 °C und 0,3 Gew.-teile 1-Ethinylcyclohexanol eingesetzt.

35 Die erfindungsgemäßen Additive gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Herstellungsbeispielen wurden der Standardformulierung gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Mengen

zugesetzt. Als Vergleich wurde eine Standardformulierung ohne erfindungsgemäßes Additiv eingesetzt. Diese Mischungen wurden zur Papierbeschichtung eingesetzt.

5 Als Substrat wurde Papier der Fa. Ahlstrom mit der Bezeichnung Glassine Larice Tipo 325 mit  $62 \text{ g/m}^2$  verwendet. Die Beschichtung erfolgte auf der Beschichtungsanlage "BMB Pilotplant" der Fa. Bachofen & Meier AG mit einem 5 Walzen-Auftragswerk, bei 550 m/min. Dabei wurde die Auftragsrolle mit 10 95% der Papiergeschwindigkeit gefahren. Die Beschichtung wurde im Trocknungsofen mit 18 m Länge bei  $160^\circ\text{C}$  ausgehärtet. Dies entspricht einer Vernetzungszeit von 1,96 Sekunden.

15 Die Aerosolbildung wurde mit dem Dusttrak Aerosol Monitor Model 8520 bestimmt. Die Probennahme erfolgt zwischen Silicon-auftragswalze und Walzenspalt in einem Abstand von 12 cm zur Siliconauftragswalze.

20 Der Blindwert an Aerosolen vor den Beschichtungsversuchen lag zwischen 0,028 - 0,031  $\text{mg/m}^3$ . Während der Beschichtungsversuche wurden die minimalen und maximal angezeigten Aerosolwerte protokolliert und der Durchschnitt errechnet. Die durchschnittlich gemessenen Aerosolwerte während der 25 Beschichtungsversuche wurden um den Blindwert von  $0,03 \text{ mg/m}^3$  korrigiert, um den reinen Effekt der erfindungsgemäß Antimisting Additive zu ermitteln.

Das Beschichtungsgewicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in Referenz zu einem geeigneten Standard bestimmt.

30 Da die Stärke der Aerosolbildung u.a. vom Beschichtungsgewicht abhängig ist, wurden die mittleren berechneten Aerosolwerte auf ein Beschichtungsgewicht von  $1 \text{ g/m}^2$  zur besseren Vergleichbarkeit normiert.

35 Der Einfluss der erfindungsgemäß Antimisting Additive auf die Aushärtung des Beschichtungssystems wurde sofort mittels Migrationstest bestimmt und parallel mittels Extraktion unvernetzter Anteile in MIBK (=Methylisobutylketon).

Die Migration wird entsprechend ihres Ausmaßes mit den Noten 1 bis 6 beurteilt, wobei die Note 1 keine Migration (vollständige Aushärtung), die Note 3 eine leichte und die Note 6 eine starke Migration (unvollständige Aushärtung) bedeutet.

5

Der Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Haftung des Beschichtungssystems zum Substrat wurde mittels Rub-off-Test bestimmt. Der Abrieb wird entsprechend seines Ausmaßes mit den Noten von 1 bis 6 beurteilt, wobei die Note 1 keinen Abrieb, die Note 3 einen leichten und die Note 6 einen starken Abrieb bedeutet.

10 Die Testmethoden sind in der Broschüre DEHESIVE® Silicones Testmethoden der Fa. Wacker-Chemie GmbH beschrieben.

15 Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammenfasst.

Tabelle 1:

Additiv	Men -ge [%]	Misting [mg/m <sup>3</sup> ]			mittl. Misting [mg/m <sup>3</sup> ] normiert auf 1,0 g/m <sup>2</sup>	Extrakt [%]		
		min.	max.	mittel		Migration	Abrieb	in MIBK
Beisp. 1	4	0,059	0,103	0,086	0,06	1	2	4,0
Beisp. 2	4	0,041	0,063	0,055	0,04	1	1	4,5
Beisp. 5	8	0,048	0,083	0,067	0,04	1	1	6,4
Beisp. 5	4	0,057	0,189	0,134	0,09	1	2	4,5
Beisp. 5	2	0,136	0,256	0,180	0,13	1	1	4,3
-	-	19,47	30,17	24,27	16,51	1	2	3,9

20 Die Beispiele im Vergleich zum Vergleichsversuch ohne Additiv zeigen, dass der Zusatz der erfindungsgemäßen Antimisting Additive die Aerosolbildung vernetzbarer Siliconbeschichtungssysteme in schnellen Beschichtungsprozessen deutlich reduziert.

25 Nachteilige Effekte bei Migration und Substrathaftung (Abrieb) werden nicht beobachtet; der Anteil der extrahierbaren Anteile ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht erhöht.

**Beispiel 7:**

Bei hohem Auftragsgewicht und bestimmten Beschichtungs-  
5 formulierungen kann die Aerosolbildung bereits bei  
Maschinengeschwindigkeiten deutlich unter 500 m/min auftreten.  
Die Anwendung der erfindungsgemäßen verzweigten  
Organosiliciumverbindungen zur Reduktion der Aerosolbildung  
erfolgte als Additiv in vernetzbaren Siliconbeschichtungs-  
10 systemen für den Einsatz in solchen Beschichtungsprozessen.

Als Standardformulierung wurde eine Mischung aus  
100 Gew.-teilen eines verzweigten Polysiloxans mit  
15 Vinyldimethylsiloxyendgruppen, das eine Viskosität von 420  
mPa.s (25°C) und eine Jodzahl von 8,0 aufweist und gemäß  
Beispiel 3 von US 6,034,225 hergestellt wird,  
3,6 Gew.-teile eines linearen Polysiloxans aus  
Hydrogenmethyldisiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten im  
20 Molverhältnis 24 : 1,  
1,04 Gew.-teile einer 1 Gew.-%igen (bezogen auf elementares  
Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-  
disiloxan-Komplexes in einem  $\alpha$ , $\omega$ -Divinyldimethylpolysiloxan mit  
einer Viskosität von 1000 mPa.s bei 25°C und  
25 0,3 Gew.-teile 1-Ethinylcyclohexanol  
eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Additive gemäß den in Tabelle 2  
angegebenen Herstellungsbeispielen wurden der  
30 Standardformulierung gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Mengen  
zugesetzt. Als Vergleich wurde eine Standardformulierung ohne  
erfindungsgemäßes Additiv eingesetzt. Diese Mischungen wurden  
zur Papierbeschichtung eingesetzt.

35 Als Substrat wurde Papier der Fa. Ahlstrom mit der Bezeichnung  
Glassine Larice Tipo 325 mit 62 g/m<sup>2</sup> verwendet. Die Beschich-  
tung erfolgte auf der Pilotbeschichtungsanlage der Fa. Dixon  
der Modellnummer 1060 mit einem 5-Walzen Auftragswerk, bei 150

m/min. Dabei wurde die Auftragsrolle mit 95% der Papiergeschwindigkeit gefahren. Die Beschichtung wurde im Trockenofen mit 3 m Länge bei 140°C ausgehärtet.

5 Die Aerosolbildung wurde mit dem Dusttrak Aerosol Monitor Model 8520 bestimmt. Die Probennahme erfolgte zwischen Siliconauftragswalze und Walzenspalt in einem Abstand von 12 cm zur Siliconauftragswalze. Zusätzlich wurde die Aerosolbildung visuell beurteilt und mit den Ziffern 1 - 3 bewertet:

10

- 1 keine sichtbare Aerosolbildung
- 2 schwach sichtbare Aerosolbildung
- 3 starke Aerosolbildung.

15 Während der Beschichtungsversuche wurden die maximal angezeigten Aerosolwerte protokolliert. Das Beschichtungsgewicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse in Referenz zu einem geeigneten Standard bestimmt und betrug 4 g/m<sup>2</sup>.

20 Weiterhin wurde Einfluss der erfindungsgemäßen Antimisting Additive auf die Aushärtung des Beschichtungssystems mittels Migrationstest bestimmt. Der Migrationstest ist in der Broschüre DEHESIVE® Silicones Testmethoden der Fa. Wacker-Chemie GmbH beschrieben.

25 Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Additiv	Menge Additiv in %	Misting, mg/m <sup>3</sup> (Dusttrak)	Misting (visuell)	Migration
Beispiel 5	8	2	1	2
Beispiel 3	4	1	1	1,5
Beispiel 4	0,8	1	1,5	1,5
Beispiel 1	4	1	1	1,5
Beispiel 2	4	0,8	1	1
-	-	17	3	2

Die Vergleichsversuche zeigen, dass der Zusatz der erfindungsgemäßen verzweigten Organosiliciumverbindung als Antimisting Additive die Aerosolbildung vernetzbarer

5 Siliconbeschichtungssysteme in schnellen Beschichtungsprozessen deutlich reduziert.

Bespiel 8 und Vergleichsversuch gemäß EP-A 716 115:

10 Ein wichtiges Kriterium für die einfache Verwendbarkeit von Antimisting Additiven in härtbaren Zusammensetzungen ist deren Mischbarkeit mit diesen Zusammensetzungen.  
Um reproduzierbare Ergebnisse bei der Aushärtung auf der Beschichtungsmaschine zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn

15 sich das Additiv in der gewünschten Menge ohne größeren Aufwand in der härtbaren Zusammensetzung homogen verteilen lässt und eine klare Formulierung bildet. Hierzu werden 104,4 g der Standardformulierung gemäß Beispiel 6 mit jeweils 10 g der Additive gemäß den Herstellungsbeispielen 1 bis 5 unter

20 Verwendung eines Glasstabes durch mäßiges Rühren gemischt, sodass in wenigen Minuten eine anwendungsfertige Formulierung entsteht. Alle Formulierungen sind homogen, klar und frei von Schlieren.

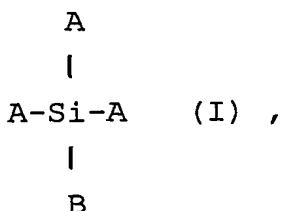
25 Zum Vergleich wird nach dem Stand der Technik ein Antimisting Additiv gemäß EP-A 716 115 hergestellt:

Ein Gemisch aus 34 g 2-Methyl-3-buten-2-ol und 190 g eines Allylpolyethers der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{9,4}\text{H}$  wird mit 200 g eines Trimethylsiloxy-Endgruppen aufweisenden Siloxans aus Hydrogenmethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten (0,30 Gew.-% Aktivwasserstoff, Viskosität 37 mm<sup>2</sup>/s bei 25 °C) gemischt, auf 50 °C erwärmt und mit 20 ppm Platin in Form des in Beispiel 8 beschriebenen Platinkatalysators (Karstedt-Katalysator) aktiviert. Die exotherme Reaktion liefert nach 2 Stunden ein klares Produkt mit weniger als 0,002 Gew.-% Aktivwasserstoff und leicht brauner Färbung.

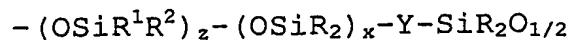
Einrühren von 10 g dieses Produktes in 104,4 g der Standardformulierung gemäß Beispiel 6 liefert ein milchiges Gemisch, das nach 4 Stunden Lagerung starke Phasenseparation zeigt. Auch wenn man nur 5 g dieses Additivs unter starker 5 Scherung mit einem Turrax®-Gerät einmischt, erhält man keine klare Formulierung.

## Patentansprüche:

1. Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren  
5 Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der  
Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass  
als Antimisting Additive verzweigte  
Organosiliciumverbindungen enthaltend  
(a) je Molekül mindestens eine Einheit der allgemeinen  
10 Formel

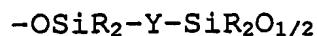


wobei A einen Rest der allgemeinen Formel



bedeutet, R gleich oder verschieden ist und einen  
einwertigen, aliphatisch gesättigten oder aromatischen  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je  
25 Rest bedeutet,

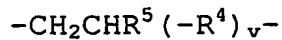
$R^1$  einen Rest der allgemeinen Formel



30 bedeutet,

$R^2$  die Bedeutung von R,  $R^1$  oder  $R'$  hat, wobei  $R'$  einen  
einwertigen, aliphatisch gesättigten oder aromatischen  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je  
Rest, der ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus  
35 der Gruppe von O, S, N, Si und Ti enthält, bedeutet,

Y einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel



5

bedeutet,  $\text{R}^4$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenwasserstoffatomen je Rest oder eine chemische Bindung bedeutet, wenn v den Wert 0 hat,  $\text{R}^5$  ein Wasserstoffatom ist oder die Bedeutung von R hat, 10 v 0 oder 1 ist, x gleich oder verschieden ist, 0 oder 1 ist und z gleich oder verschieden ist, 0 oder 1 ist, und B die Bedeutung von A oder R oder  $\text{R}'$  hat, mit der Maßgabe, dass B gleich R oder  $\text{R}'$  ist, wenn x 0 ist,

15

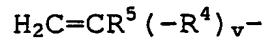
(b) je Molekül mindestens eine Einheit der allgemeinen Formel



20

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  $\text{R}^3$  einen aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffrest der allgemeinen Formel

25



bedeutet, wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben,

30

(c) gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

35

(d) gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel

SiR<sub>2</sub>O (IV) ,

5 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, und

(e) gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel

O<sub>1/2</sub>SiR<sub>2</sub>-Y-SiR<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub> (V) ,

10

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

verwendet werden.

15

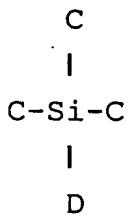
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sup>3</sup> ein Vinylrest ist.

20 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ist.

25 4. Verwendung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass x 1 und z 0 ist.

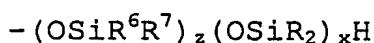
30 5. Verwendung von Antimisting Additiven in vernetzbaren Siliconbeschichtungszusammensetzungen zur Reduktion der Aerosolbildung, dadurch gekennzeichnet, dass als Antimisting Additive verzweigte Organosiliciumverbindungen herstellbar, indem in einem ersten Schritt Verbindungen (1) der allgemeinen Formel

35



5

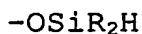
wobei C einen Rest der allgemeinen Formel



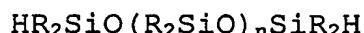
10

bedeutet, wobei x und z die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben,  
 R<sup>6</sup> einen Rest der allgemeinen Formel

15



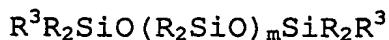
bedeutet und R<sup>7</sup> die Bedeutung von R, R' oder R<sup>6</sup> hat, wobei R und R' die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, und D die Bedeutung von C oder R oder R' hat, mit der Maßgabe, dass D gleich R oder R' ist, wenn x 0 ist, und gegebenenfalls Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



25

wobei R die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung hat und n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 100 ist, mit Organo(poly)siloxanen (3) der allgemeinen Formel

30



wobei R und R<sup>3</sup> die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben und m 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 200 ist,

in Gegenwart von die Anlagerung von aliphatische  
Doppelbindung an Si-gebundenen Wasserstoff fördernde  
Katalysatoren (4)  
umgesetzt werden,

5

und gegebenenfalls in einem zweiten Schritt die so  
erhaltenen verzweigten Organosiliciumverbindungen mit  
Organopolysiloxanen (5) ausgewählt aus der Gruppe bestehend  
aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen  
10 aufweisenden Organopolysiloxanen und linearen, endständige  
Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen  
equilibriert werden,  
verwendet werden.

15

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, dass als vernetzbare  
Siliconbeschichtungszusammensetzung solche enthaltend  
(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen  
20 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,  
(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen  
Wasserstoffatomen  
(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an  
aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren  
25 und gegebenenfalls  
(D) Inhibitoren  
eingesetzt werden.

- 30 7. Vernetzbare Siliconbeschichtungszusammensetzung mit  
reduzierter Aerosolbildung enthaltend  
(X) Antimisting Additive nach einem der Ansprüche 1 bis 5  
(A) Organosiliciumverbindungen, die Reste mit aliphatischen  
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,

(B) Organosiliciumverbindungen mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen  
(C) Die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren  
5 und gegebenenfalls  
(D) Inhibitoren

8. Formkörper hergestellt durch Vernetzung der  
10 Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7.

9. Formkörper gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Beschichtungen handelt.

15

10. Formkörper gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um klebrige Stoffe abweisende Überzüge handelt.

20

11. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen durch Auftragen von vernetzbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 auf die zu beschichtenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

25

12. Verfahren zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisende Überzüge durch Auftragen von vernetzbaren Zusammensetzungen gemäß Anspruch 7 auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen und anschließende Vernetzung der Zusammensetzungen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01762A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D183/04 C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 716 115 A (DOW CORNING) 12 June 1996 (1996-06-12) cited in the application the whole document —	1-12
A	US 5 994 454 A (CHUNG KYUHA ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) the whole document —	1-12
A	WO 01 98418 A (DOW CORNING) 27 December 2001 (2001-12-27) the whole document —	1-12
Y	WO 01 98420 A (DOW CORNING) 27 December 2001 (2001-12-27) cited in the application the whole document —	1-12
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 May 2003

Date of mailing of the International search report

02/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01762

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 694 573 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 31 January 1996 (1996-01-31) the whole document -----	1-12
A	US 5 079 300 A (DEBBAUT CHRISTIAN A ET AL) 7 January 1992 (1992-01-07) the whole document -----	1-12
A	US 5 548 038 A (ENAMI HIROJI ET AL) 20 August 1996 (1996-08-20) the whole document -----	1-12
Y	US 5 760 145 A (HERZIG CHRISTIAN ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) cited in the application the whole document -----	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP 03/01762

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0716115	A	12-06-1996	US DE DE EP JP US	5625023 A 69510012 D1 69510012 T2 0716115 A2 8208986 A 5698655 A	29-04-1997 08-07-1999 21-10-1999 12-06-1996 13-08-1996 16-12-1997
US 5994454	A	30-11-1999	US	5698655 A	16-12-1997
WO 0198418	A	27-12-2001	US AU EP WO	6489407 B1 7525501 A 1294819 A2 0198418 A2	03-12-2002 02-01-2002 26-03-2003 27-12-2001
WO 0198420	A	27-12-2001	AU EP WO	6537101 A 1294818 A2 0198420 A2	02-01-2002 26-03-2003 27-12-2001
EP 0694573	A	31-01-1996	JP DE DE EP US	8041206 A 69504604 D1 69504604 T2 0694573 A2 5581008 A	13-02-1996 15-10-1998 25-02-1999 31-01-1996 03-12-1996
US 5079300	A	07-01-1992	CA EP JP WO	2049019 A1 0461185 A1 4503825 T 9010035 A1	02-09-1990 18-12-1991 09-07-1992 07-09-1990
US 5548038	A	20-08-1996	JP	7268219 A	17-10-1995
US 5760145	A	02-06-1998	DE DE EP	19627022 A1 59700077 D1 0832935 A1	08-01-1998 25-02-1999 01-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen  
PCT/EP 03/01762

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D183/04 C08L83/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09D C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 716 115 A (DOW CORNING) 12. Juni 1996 (1996-06-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	US 5 994 454 A (CHUNG KYUHA ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) das ganze Dokument	1-12
A	WO 01 98418 A (DOW CORNING) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) das ganze Dokument	1-12
Y	WO 01 98420 A (DOW CORNING) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

20. Mai 2003

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

02/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Masson, P

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen  
PCT/EP 03/01762

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 694 573 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 31. Januar 1996 (1996-01-31) das ganze Dokument ---	1-12
A	US 5 079 300 A (DEBBAUT CHRISTIAN A ET AL) 7. Januar 1992 (1992-01-07) das ganze Dokument ---	1-12
A	US 5 548 038 A (ENAMI HIROJI ET AL) 20. August 1996 (1996-08-20) das ganze Dokument ---	1-12
Y	US 5 760 145 A (HERZIG CHRISTIAN ET AL) 2. Juni 1998 (1998-06-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Markenzeichen

PCT/EP 03/01762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0716115	A	12-06-1996	US	5625023 A	29-04-1997
			DE	69510012 D1	08-07-1999
			DE	69510012 T2	21-10-1999
			EP	0716115 A2	12-06-1996
			JP	8208986 A	13-08-1996
			US	5698655 A	16-12-1997
US 5994454	A	30-11-1999	US	5698655 A	16-12-1997
WO 0198418	A	27-12-2001	US	6489407 B1	03-12-2002
			AU	7525501 A	02-01-2002
			EP	1294819 A2	26-03-2003
			WO	0198418 A2	27-12-2001
WO 0198420	A	27-12-2001	AU	6537101 A	02-01-2002
			EP	1294818 A2	26-03-2003
			WO	0198420 A2	27-12-2001
EP 0694573	A	31-01-1996	JP	8041206 A	13-02-1996
			DE	69504604 D1	15-10-1998
			DE	69504604 T2	25-02-1999
			EP	0694573 A2	31-01-1996
			US	5581008 A	03-12-1996
US 5079300	A	07-01-1992	CA	2049019 A1	02-09-1990
			EP	0461185 A1	18-12-1991
			JP	4503825 T	09-07-1992
			WO	9010035 A1	07-09-1990
US 5548038	A	20-08-1996	JP	7268219 A	17-10-1995
US 5760145	A	02-06-1998	DE	19627022 A1	08-01-1998
			DE	59700077 D1	25-02-1999
			EP	0832935 A1	01-04-1998